



|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Studies on Selective Organic Transformations by Semiconductor Photocatalysts Loaded with Platinum and Palladium Nanoparticles |
| Author(s)    | Sugano, Yoshitsune  |
| Citation     | 大阪大学, 2013, 博士論文  |
| Version Type | VoR   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/27496">https://hdl.handle.net/11094/27496</a>   |
| rights       |   |
| Note         |   |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

| 【64】          |  |
|---------------|--|
| 氏 名           | すが の よし つね<br>菅 の 義 経  |
| 博士の専攻分野の名称    | 博 士 (工学)   |
| 学 位 記 番 号     | 第 2 6 0 9 5 号  |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平 成 25 年 3 月 25 日  |
| 学 位 授 与 の 要 件 | 学位規則第4条第1項該当<br>基礎工学研究科物質創成専攻  |
| 学 位 論 文 名     | Studies on Selective Organic Transformations by Semiconductor Photocatalysts Loaded with Platinum and Palladium Nanoparticles<br>(白金およびパラジウムナノ粒子を担持した半導体光触媒による選択的有機変換に関する研究) |
| 論 文 審 査 委 員   | (主査)<br>教 授 平井 隆之<br>(副査)<br>教 授 松村 道雄 教 授 實川 浩一郎 准教授 白石 康浩  |

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、白金 (Pt) およびパラジウム (Pd) ナノ粒子を担持した半導体光触媒による選択的有機変換についての研究を記述したものである。本論文は6章より構成される。

第1章から第4章では、PtおよびPdナノ粒子を担持した二酸化チタンを光触媒として、半導体のバンドギャップ励起を反応開始とする物質変換プロセスを研究した。第1章では、Ptナノ粒子を担持した二酸化チタン (Pt/TiO<sub>2</sub>) を、フェニレンジアミンを含むアルコールに懸濁させて紫外光を照射することにより、ベンズイミダゾール類が迅速かつ選択的に生成することを明らかにした。第2章では、Pdナノ粒子を担持した二酸化チタン (Pd/TiO<sub>2</sub>) を光触媒として用いることにより、エタノールを水素源として、有害な芳香族シアン化合物の水素化脱窒素反応を室温下で効率よく進行させることを明らかにした。第3章では、一級アミンを溶解させたアルコールにPd/TiO<sub>2</sub>触媒を懸濁させて紫外光を照射すると、アルコールをアルキル化剤として、対応する二級アミンが高選択的に生成することを明らかにした。第4章では、有機ハロゲン化合物をアルコールに溶解させ、Pd-Pt合金ナノ粒子を担持した二酸化チタンの存在下で紫外光を照射すると、アルコールを水素源として脱ハロゲン反応が効率よく進行することを明らかにした。

第5章および第6章では、可視光を光源として利用する物質変換について記述した。第5章では、酸化タングステン上にPtナノ粒子を担持した触媒を用いると、可視光 (>420 nm) 照射下、分子状酸素を酸化剤とするシクロヘキサンの部分酸化が選択的に進行することを明らかにした。第6章では、Pt/TiO<sub>2</sub>が可視光照射 (>450 nm) 下、アルコール類の酸素酸化を効率よく触媒することを明らかにした。

以上のように本研究では、PtおよびPdナノ粒子を担持した半導体光触媒を用いる光触媒反応についての研究を行い、選択的な有機変換へ応用するための指針を示した。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

半導体酸化物を用いる光触媒反応により有機化合物を選択的に変換する技術は、クリーンかつ省エネルギーな有機合成法を開発できる可能性があり、大きな注目を集めている。本論文は、白金 (Pt) およびパラジウム (Pd) ナノ粒子を担持した半導体酸化物により、半導体－金属ナノ粒子の接合により発現する光触媒機能と、金属ナノ粒子特有の

触媒機能を組み合わせ、選択的に物質変換を進める方法に関する研究を記述したものである。

まず第1章から第4章では、PtおよびPdナノ粒子を担持した二酸化チタンを光触媒として、半導体のバンドギャップ励起を開始反応とする物質変換プロセスを研究した。特に注目すべき成果として、Ptナノ粒子を担持した二酸化チタンを、フェニレンジアミンを含むアルコールに懸濁させて紫外光を照射することにより、医薬品の原料となるベンズイミダゾール類が迅速かつ選択的に生成することを明らかにした。本反応系ではPtナノ粒子の光触媒および触媒作用による連続反応の進行により、迅速かつ選択的なベンズイミダゾール生成が実現される。本反応系は、酸および酸化剤を必要とせず室温下でベンズイミダゾール生成を進める初めての反応系である。

さらに、Pdナノ粒子を担持した二酸化チタン光触媒の機能について研究し、エタノールを水素源として有害な芳香族シアン化合物の水素化脱窒素反応を室温下で効率よく進行させることや、アルコールをアルキル化剤とする一級アミンからの二級アミン合成が高選択的に進行することを明らかにした。また、Pd-Pt合金ナノ粒子を担持した二酸化チタンを用いると、アルコールを水素源とする脱ハロゲン反応が効率よく進行することを明らかにした。

第5章および第6章では、可視光を光源として利用する物質変換について記述している。まず、可視光によりバンドギャップ励起する酸化タングステン上にPtナノ粒子を担持した触媒を用いると、可視光照射下、分子状酸素を酸化剤とするシクロヘキサンの部分酸化が選択的に進行することを明らかにした。さらに、Ptナノ粒子を担持した二酸化チタンは、可視光吸収に基づくPtナノ粒子のインターバンド遷移により、Pt上の電子が二酸化チタンの伝導帯へ効率よく注入されることによるアルコール類の酸素酸化を効率よく触媒することを明らかにした。

以上のように本研究では、PtおよびPdナノ粒子を担持した半導体酸化物を用いる光触媒反応について研究し、選択的な有機変換へ応用するための指針を示すものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。